

W 1935 - 03

(16)

# SYSTEM AND PROCESS FOR PRODUCING POLYCONDENSATION POLYMER

**Patent number:** WO9965970  
**Publication date:** 1999-12-23  
**Inventor:** KOMIYA KYOSUKE (JP); AMINAKA MUNEAKI (JP)  
**Applicant:** ASAHI CHEMICAL IND (JP); KOMIYA KYOSUKE (JP); AMINAKA MUNEAKI (JP)  
**Classification:**  
- **international:** C08G63/78; C08G64/20; C08G69/04; C08G69/28;  
C08G85/00; C08G63/00; C08G64/00; C08G69/00;  
C08G85/00; (IPC1-7): C08G85/00; C08G63/78;  
C08G64/20; C08G69/04  
- **european:** C08G63/78A; C08G64/20A; C08G69/04; C08G69/28;  
C08G85/00  
**Application number:** WO1999JP03207 19990616  
**Priority number(s):** JP19980168399 19980616

**Also published as:**

- EP1095960 (A1)
- US6265526 (B1)
- EP1095960 (B1)
- DE69919716T (T2)

**Cited documents:**

- JP10324742
- JP10330465
- JP8325373
- JP8059807
- JP61043631

[more >>](#)[Report a data error here](#)**Abstract of WO9965970**

A system for producing a polycondensation polymer which comprises (A) an inert-gas absorption device for causing a molten polycondensation prepolymer to absorb an inert gas, (B) a polymerizer for polymerizing under a reduced pressure the molten prepolymer ( alpha ) containing the inert gas and obtained in the device (A), and (C) a piping through which the prepolymer ( alpha ) is transferred from the device (A) to the device (B), the devices (A and B) being disposed in this order and connected through the piping (C); and a process for producing a polycondensation polymer using the system. By use of the system and process, a colorless polycondensation polymer of high quality can be produced at a high polymerization rate without using a large quantity of an inert gas.

文献13

(19) 日本国特許庁 (JP)

## 再公表特許（A 1）

(11) 国際公開番号

WO 99 / 65970

発行日 平成14年11月26日(2002.11.26)

(43)国際公開日 平成11年12月23日(1999.12.23)

(51) Int. Cl.?

識別記号

E J

C 0 8 G 85/00  
63/78  
64/20  
69/04

C 0 8 G 85/00  
63/78  
64/20  
69/04

審查請求 未請求 予備審查請求 有 (全 36 頁)

出願番号 特願2000-554787(P2000-554787)  
(21)国際出願番号 PCT/JP99/03207  
(22)国際出願日 平成11年6月16日(1999.6.16)  
(31)優先権主張番号 特願平10-168399  
(32)優先日 平成10年6月16日(1998.6.16)  
(33)優先権主張国 日本(JP)

(71) 出願人 旭化成株式会社  
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 小宮 強介  
岡山県倉敷市神田2-7-12

(72) 発明者 網中 宗明  
岡山県倉敷市妹尾1120番地の9

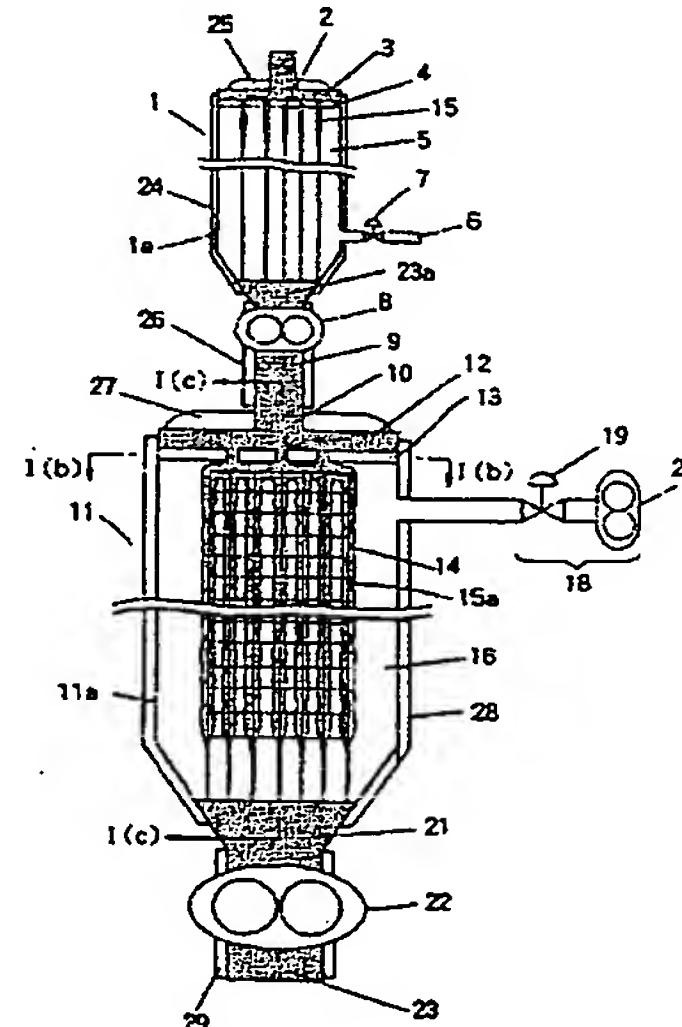
(74) 代理人 弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】重縮合ポリマーを製造するためのシステム及び方法

(57) 【要約】

(A) 溶融重縮合プレポリマーに不活性ガスを吸収させるための不活性ガス吸収装置、(B) 該装置(A)で得られた不活性ガス吸収溶融プレポリマー( $\alpha$ )を減圧下で重合させるための重合装置、及び(C) 該装置(A)から該装置(B)へ該プレポリマー( $\alpha$ )を移送するための配管を包含し、該装置(A)及び該装置(B)は、該配管(C)を介してこの順序で配設・結合されてなる、重縮合ポリマーを製造するためのシステム、及び該システムを用いた重縮合ポリマーの製造方法が開示される。本発明のシステム又は方法を用いると、大量の不活性ガスを使用することなく、高い重合速度で、着色がない高品質の重縮合ポリマーを製造することができる。



**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** (A) 溶融重縮合プレポリマーに不活性ガスを吸収させて不活性ガス吸収溶融プレポリマー(α)を得るための不活性ガス吸収装置、

(B) 該不活性ガス吸収溶融プレポリマー(α)を重合させるための重合装置、及び

(C) 該不活性ガス吸収溶融プレポリマー(α)を該不活性ガス吸収装置(A)から該重合装置(B)へ移送するための配管であって、これを通じて該不活性ガス吸収溶融プレポリマー(α)の流量を調節するための調節手段を有する配管

を包含し、該不活性ガス吸収装置(A)及び該重合装置(B)は、該配管(C)を介して、この順序で配設・結合されてなる重縮合ポリマーを製造するためのシステムであって、

該吸收装置(A)は、溶融重縮合プレポリマー供給口、不活性ガス供給口、溶融重縮合プレポリマーに不活性ガスを吸収させて不活性ガス吸収溶融プレポリマー(α)を得るための不活性ガス吸収ゾーン、及び不活性ガス吸収溶融プレポリマー(α)排出口を有する吸収装置ケーシングを包含し、

該不活性ガス吸収溶融プレポリマー(α)は、該不活性ガス吸収溶融プレポリマー(α)排出口を経て該吸收装置(A)から抜き出され、該配管(C)を経て該重合装置(B)に移送されるように構成されており、

該重合装置(B)は、不活性ガス吸収溶融プレポリマー(α)供給口、不活性ガス吸収溶融プレポリマー(α)供給口と連通する不活性ガス吸収溶融プレポリマー供給ゾーン、及び該不活性ガス吸収溶融プレポリマー供給ゾーンの次に位置する重合反応ゾーンを有する重合装置ケーシング、ならびに重合反応ゾーンに関連して設けられた真空装置

を包含し、

該重合装置ケーシングは、該重合反応ゾーンの次に位置する重縮合ポリマー排出装置を介して設けられた重縮合ポリマー排出口を有し、

該不活性ガス吸収溶融プレポリマー(α)がその該供給口から該不活性ガス吸収溶融ポリマー供給ゾーンを経て該真空装置によって減圧した重合反応ゾーンに

入り、次いで重合することにより重縮合ポリマーを得、得られた重縮合ポリマーがその該排出装置により該排出口を経て該重合装置（B）から抜き出されるよう構成されている

ことを特徴とする重縮合ポリマーを製造するためのシステム。

【請求項 2】該重合装置（B）の該重合反応ゾーンが、その中に固定され且つ下方に延びる少なくとも 1 つのガイドを有するガイド接触落下重合反応ゾーンであり、該ガイド接触落下重合反応ゾーンは該溶融プレポリマー供給ゾーンと少なくとも 1 つの孔を有する溶融プレポリマーフィルタによって仕切られており、該フィルタの該孔を介して該不活性ガス吸收溶融プレポリマー供給ゾーンが該ガイド接触落下重合反応ゾーンに連通し、上記ガイドは該フィルタの該孔に対応して配設されており、

該不活性ガス吸收溶融プレポリマー（ $\alpha$ ）が該ガイドに接触しながら落下して重合するように構成されている

ことを特徴とする請求項 1 に記載のシステム。

【請求項 3】該ガイドがワイヤーであることを特徴とする請求項 2 に記載のシステム。

【請求項 4】該ガイドが、実質的に厚み方向に延びる複数の貫通孔を有していて両面に開口部が形成されてなる有孔面状ガイドであることを特徴とする請求項 2 に記載のシステム。

【請求項 5】該有孔面状ガイドが金網であることを特徴とする請求項 4 に記載のシステム。

【請求項 6】該有孔面状ガイドがパンチドプレートであることを特徴とする請求項 4 に記載のシステム。

【請求項 7】該重縮合ポリマーが脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリアミド、脂肪族ポリカーボネート、脂肪族芳香族ポリエステル、脂肪族芳香族ポリアミド、芳香族ポリエステル及び芳香族ポリアミドからなる群から選ばれることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載のシステム。

【請求項 8】重縮合ポリマーを製造する方法であって、

（1）溶融重縮合プレポリマーを不活性ガス吸收ゾーン内で不活性ガスで処理

することによって、不活性ガス吸收溶融プレポリマー(α)を得、

(2) 該不活性ガス吸收溶融プレポリマー(α)を重合反応ゾーンに移送し、

(3) 該重合反応ゾーン内で該不活性ガス吸收溶融プレポリマー(α)を30～4,000Paの圧力下で重合に付し、所定の重合度にまで該不活性ガス吸收溶融プレポリマー(α)を重合させる  
ことを包含することを特徴とする方法。

【請求項9】該重合反応ゾーンが、その中に固定され且つ下方に延びる少なくとも1つのガイドを有するガイド接触落下重合反応ゾーンであり、該不活性ガス吸收溶融プレポリマー(α)を該ガイドに接触させながら落下させて重合することを特徴とする請求項8に記載の方法。

【請求項10】該ガイドがワイヤーであることを特徴とする請求項9に記載の方法。

【請求項11】該ガイドが、実質的に厚み方向に延びる複数の貫通孔を有していて両面に開口部が形成されてなる有孔面状ガイドであることを特徴とする請求項9に記載の方法。

【請求項12】該有孔面状ガイドが金網であることを特徴とする請求項11に記載の方法。

【請求項13】該有孔面状ガイドがパンチドプレートであることを特徴とする請求項11に記載の方法。

【請求項14】該不活性ガス吸收工程(1)において、該重縮合プレポリマーに吸收させる不活性ガスの量が、該重合工程(3)において該不活性ガス吸收溶融プレポリマー(α)が常時発泡状態を保つような量であることを特徴とする請求項8～13のいずれかに記載の方法。

【請求項15】該不活性ガス吸收工程(1)を5,000～3,000,000Paの圧力下で行うことの特徴とする請求項8～14のいずれかに記載の方法。

【請求項16】該重縮合ポリマーが脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリアミド、脂肪族ポリカーボネート、脂肪族芳香族ポリエステル、脂肪族芳香族ポリアミド、芳香族ポリエステル及び芳香族ポリアミドからなる群から選ばれることを特徴とする請求項8～15のいずれかに記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

### 技術分野

本発明は、重縮合ポリマーを製造するためのシステムに関する。更に詳細には、本発明は、(A) 溶融重縮合プレポリマーに不活性ガスを吸収させることにより不活性ガス吸収溶融プレポリマー( $\alpha$ )を得るための不活性ガス吸収装置、(B) 該不活性ガス吸収溶融プレポリマー( $\alpha$ )を減圧下で重合させるための重合装置、及び(C) 該不活性ガス吸収装置(A)から該重合装置(B)へ移送するための配管を包含し、該不活性ガス吸収装置(A)及び該重合装置(B)は、該配管(C)を介して、この順序で配設・結合されてなる、重縮合ポリマーを製造するためのシステムに関する。また、本発明は、溶融重縮合プレポリマーを不活性ガス吸収ゾーン内で不活性ガスで処理して不活性ガス吸収溶融プレポリマー( $\alpha$ )を得、次いで該不活性ガス吸収溶融プレポリマー( $\alpha$ )を重合反応ゾーンに移送し、該重合反応ゾーン内で該不活性ガス吸収溶融プレポリマー( $\alpha$ )を特定の減圧下で重合させることを特徴とする重縮合プレポリマーの製造方法に関する。本発明のシステム又は方法を用いると、大量の不活性ガスを使用することなく、高い重合速度で、着色がない高品質の重縮合ポリマーを製造することができる。

### 従来技術

ポリエステル、ポリアミド及びポリカーボネート等の重縮合ポリマーを製造する方法としては、界面重縮合法等の溶媒を用いる方法と、溶媒を使用しない溶融法が知られている。一般に、溶媒を用いる方法は、ポリマーから溶媒を除去するのに多大な労力を要し、且つ、ポリマー中に微量残存する溶媒がポリマーの物性に悪影響を及ぼす等の問題点を有している。

一方、溶融法の場合、この方法による重縮合反応が平衡反応であるため、通常、重縮合反応で生成する副生物を重合反応系外に抜き出して平衡を生成系側にずらすことによって、重縮合ポリマーを製造できることが知られている。例えば、ポリエチレンテレフタレートの製造では水やエチレングリコールを、ヘキサメチレンアジパミド(6, 6ナイロン)の製造では水を如何に効率良く抜き出すかが、溶融法で重縮合ポリマーを製造する際の重要な技術的ポイントとなる。

溶融法で重縮合ポリマーを製造するための装置及び製造方法については種々知られている。例えば、日本国特公昭46-34083号公報、日本国特公昭50-19600号公報（英國特許第1,007,302号に対応）、及び日本国特公平3-14052号公報には、回転軸を備えた横型攪拌槽が開示されている。これら公報においては、上記の回転軸を備えた横型攪拌槽を用いて、重縮合反応で生成する副生物を重合反応系外に抜き出しやすくするために、回転攪拌によってポリマーの表面更新をはかっている。重縮合ポリマーを製造する際には、重縮合反応で生成する副生物を系外に出すために、一般に高真空下で重合が行われているが、上記のような横型攪拌槽のように重合器本体に回転攪拌軸を設けた装置は一般に重合器本体と回転攪拌軸とのシール部から空気漏れが起こりやすいという欠点があり、更に、回転によるシェア一発熱等によりポリマーの品質を悪化させる点でも好ましくない。

回転攪拌軸を設けずに、プレポリマーを落下させながら重合させるタイプの重合器も知られている。例えば、日本国特公昭48-8355号公報には、実質的に垂直方向に伸びる多孔質物体であって、上部から下部に至るに従って空隙率が大きくなる多孔質物体を内部に有する反応容器、反応容器の上方に配設された供給反応液の分配装置、反応容器と関連して設けられた反応液から発生する気体の排出設備、反応容器の下方に配設された生成したポリマーの取り出し装置を包含する装置が開示されている。また日本国特開昭53-17569号公報には、中空体内に、垂直方向に配設した多数の線状ガイド、各線状ガイドの上部に高粘度のプレポリマーを供給するためのノズル、および各線状ガイドの下部にポリマーの取り出し機構を設けてなる装置が開示されている。さらに、日本国特公平4-14127号公報には、加熱された反応容器内に、スリット状の口金から極限粘度0.1以上の初期縮合物を押しだし、該スリット状の口金より別々に垂らした少なくとも2本のワイヤー間に上記初期縮合物を薄膜状に保持し、下方に向けて連続して移動させることを特徴とする連続重縮合方法が開示されている。これらに開示されている装置は、落下させる際にプレポリマーの表面積を大きくすることによって、重縮合反応で生成する副生物を重合反応系外に抜き出しやすくすることをはかっているが、表面更新性は必ずしも良好ではなく、重合速度は充分で

はない。

日本国特開昭63-104601号公報では、装置本体内に設けられた、ベルトコンベヤーのベルト（搬送部材）を所定の速度で移動させながら、搬送部材の上側表面の進行方向とは逆の端部に被処理液を供給して薄膜を形成させ、他端まで移動させて被処理液より揮発物を蒸発除去する方法及び装置を開示している。この方法は、上述したような単にプレポリマーを落下させながら重合させるタイプの重合器に比べて表面更新性は改善されるものの、重合器内に回転駆動部が必要となるため、上記した横型攪拌槽タイプの装置と同様にシール部からの空気の漏れが起こりやすく、それによるポリマーの品質悪化の問題を有している。

一方、溶融法による重縮合ポリマーの製造において、不活性ガス存在下で重合を実施することによって、副生物を重合系から抜き出す方法も広く知られている。例えば、日本国特開平6-206997号公報（米国特許第5, 384, 389号に対応）には、オリゴカーボネート溶融物をオリゴカーボネート1kg当たり $1\text{m}^3$ 以上の不活性ガスと共に常圧または加圧下で加熱管を通過させて芳香族ポリカーボネートを製造する方法が開示されている。しかしながら、この方法は、重縮合反応で副生するフェノールの分圧を大量の不活性ガスを用いて下げることによってポリカーボネートを製造するので、使用した不活性ガスを繰り返し重合に使用する場合、不活性ガス中のフェノールを分離するための大きな分離設備が必要となり、工業的に不利である。上で述べた日本国特公平4-14127号公報や日本国特開昭63-104601号公報にも、不活性ガス流通下でポリエステルを製造する方法が開示されているが、不活性ガス中のエチレングリコールを分離する設備が必要となる点で、上記特開平6-206997号公報と同様の問題を有している。

本発明者らは、日本国特開平8-325373号において、不活性ガス流通下でプレポリマーをガイドに沿わせて落下させながら重合させる際に、不活性ガス中に含まれる芳香族モノヒドロキシ化合物の不活性ガスに対する分圧比の範囲を特定し、不活性ガスの回収設備が過大にならない方法を提案した。しかし、この方法では、充分に重合速度を高めることは難しい。

上記のような不活性ガスを用いて重縮合反応で生成する副生物を効率的に抜き

出して重縮合ポリマーを製造しようとする方法は、従来、いずれも重合器内に不活性ガスを連続的に供給し、重合器内の副生物の分圧を下げるこことによって重合を進行させる重合装置を用いたものであり、重合速度を効果的に高めるためには大量の不活性ガスを使用する必要があった。

### 発明の概要

本発明者らは、重縮合ポリマーを製造するに際し、従来の不活性ガスを溶融重合法に用いる方法に伴なう上記した種々の問題を解決するため鋭意検討を進めた。その結果、驚くべきことに、溶融法により重縮合ポリマーを製造する際、(A) 溶融重縮合プレポリマーに不活性ガスを吸収させることにより不活性ガス吸収溶融プレポリマー( $\alpha$ )を得るための不活性ガス吸収装置、(B) 該不活性ガス吸収溶融プレポリマー( $\alpha$ )を減圧下で重合させるための重合装置、及び(C) 該不活性ガス吸収装置(A)から該重合装置(B)へ移送するための配管を包含し、該不活性ガス吸収装置(A)及び該重合装置(B)は、該配管(C)を介して、この順序で配設・結合されてなる重縮合ポリマーを製造するためのシステムを用いると、大量の不活性ガスを使用することなく、高い重合速度で重縮合ポリマーを製造できることを見いだした。この知見に基づき、本発明を完成させるに至った。

従って、本発明の1つの目的は、溶媒と製品を分離する問題のない溶融法により重縮合ポリマーを製造する際、大量の不活性ガスを使用することなく、高い重合速度で、着色がない高品質の重縮合ポリマーを製造することができる工業的に極めて有利な装置を提供することである。

本発明の他の1つの目的は、上記の装置を用いて、不活性ガスを大量に使用することなく、高い重合速度で、着色がない高品質の重縮合ポリマーを製造できる工業的に有利な方法を提供することにある。

本発明の上記及び他の諸目的、諸特徴ならびに諸利益は、添付の図面を参照しながら述べる次の詳細な説明及び請求の範囲、から明らかになる。

### 発明の詳細な説明

本発明の基本的な態様によれば、

(A) 溶融重縮合プレポリマーに不活性ガスを吸収させて不活性ガス吸収溶融

プレポリマー ( $\alpha$ ) を得るための不活性ガス吸収装置、

(B) 該不活性ガス吸収溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) を重合させるための重合装置  
、及び

(C) 該不活性ガス吸収溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) を該不活性ガス吸収装置 (A)  
から該重合装置 (B) へ移送するための配管であって、これを通過する該不活  
性ガス吸収溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) の流量を調節するための調節手段を有する配  
管

を包含し、該不活性ガス吸収装置 (A) 及び該重合装置 (B) は、該配管 (C)  
を介して、この順序で配設・結合されてなる重縮合ポリマーを製造するためのシ  
ステムであって、

該吸收装置 (A) は、溶融重縮合プレポリマー供給口、不活性ガス供給口、溶  
融重縮合プレポリマーに不活性ガスを吸収させて不活性ガス吸収溶融プレポリマ  
ー ( $\alpha$ ) を得るための不活性ガス吸収ゾーン、及び不活性ガス吸収溶融プレポリ  
マー ( $\alpha$ ) 排出口を有する吸収装置ケーシングを包含し、

該不活性ガス吸収溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) は、該不活性ガス吸収溶融プレポリ  
マー ( $\alpha$ ) 排出口を経て該吸收装置 (A) から抜き出され、該配管 (C) を経て  
該重合装置 (B) に移送されるように構成されており、

該重合装置 (B) は、不活性ガス吸収溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) 供給口、不活性  
ガス吸収溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) 供給口と連通する不活性ガス吸収溶融プレポリ  
マー供給ゾーン、該不活性ガス吸収溶融プレポリマー供給ゾーンの次に位置する  
重合反応ゾーンを有する重合装置ケーシング、ならびに重合反応ゾーンに関連し  
て設けられた真空装置

を包含し、

該重合装置ケーシングは、該重合反応ゾーンの次に位置する重縮合ポリマー排  
出装置を介して設けられた重縮合ポリマー排出口を有し、

該不活性ガス吸収溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) がその該供給口から該不活性ガス吸  
収溶融ポリマー供給ゾーンを経て該真空装置によって減圧した重合反応ゾーンに  
入り、次いで重合することにより重縮合ポリマーを得、得られた重縮合ポリマー  
がその該排出装置により該排出口を経て該重合装置 (B) から抜き出されるよう

に構成されている

ことを特徴とする重縮合ポリマーを製造するためのシステムが提供される。

次に、本発明の理解を容易にするために、まず本発明の基本的特徴及び好ましい諸態様を列挙する。

1. (A) 溶融重縮合プレポリマーに不活性ガスを吸収させて不活性ガス吸收溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) を得るための不活性ガス吸収装置、

(B) 該不活性ガス吸収溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) を重合させるための重合装置、及び

(C) 該不活性ガス吸収溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) を該不活性ガス吸収装置 (A) から該重合装置 (B) へ移送するための配管であって、これを通じて該不活性ガス吸収溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) の流量を調節するための調節手段を有する配管

を包含し、該不活性ガス吸収装置 (A) 及び該重合装置 (B) は、該配管 (C) を介して、この順序で配設・結合されてなる重縮合ポリマーを製造するためのシステムであって、

該吸収装置 (A) は、溶融重縮合プレポリマー供給口、不活性ガス供給口、溶融重縮合プレポリマーに不活性ガスを吸収させて不活性ガス吸収溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) を得るための不活性ガス吸収ゾーン、及び不活性ガス吸収溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) 排出口を有する吸収装置ケーシングを包含し、

該不活性ガス吸収溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) は、該不活性ガス吸収溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) 排出口を経て該吸収装置 (A) から抜き出され、該配管 (C) を経て該重合装置 (B) に移送されるように構成されており、

該重合装置 (B) は、不活性ガス吸収溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) 供給口、不活性ガス吸収溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) 供給口と連通する不活性ガス吸収溶融プレポリマー供給ゾーン、及び該不活性ガス吸収溶融プレポリマー供給ゾーンの後に位置する重合反応ゾーンを有する重合装置ケーシング、ならびに重合反応ゾーンに関連して設けられた真空装置

を包含し、

該重合装置ケーシングは、該重合反応ゾーンの後に位置する重縮合ポリマー排

出装置を介して設けられた重縮合ポリマー排出口を有し、

該不活性ガス吸收溶融プレポリマー(α)がその該供給口から該不活性ガス吸收溶融ポリマー供給ゾーンを経て該真空装置によって減圧した重合反応ゾーンに入り、次いで重合することにより重縮合ポリマーを得、得られた重縮合ポリマーがその該排出装置により該排出口を経て該重合装置(B)から抜き出されるよう構成されている

ことを特徴とする重縮合ポリマーを製造するためのシステム。

2. 該重合装置(B)の該重合反応ゾーンが、その中に固定され且つ下方に延びる少なくとも1つのガイドを有するガイド接触落下重合反応ゾーンであり、該ガイド接触落下重合反応ゾーンは該不活性ガス吸收溶融プレポリマー供給ゾーンと少なくとも1つの孔を有する不活性ガス吸收溶融プレポリマーフィルタ板によって仕切られており、該フィルタ板の該孔を介して該不活性ガス吸收溶融プレポリマー供給ゾーンが該ガイド接触落下重合反応ゾーンに連通し、上記ガイドは該フィルタ板の該孔に対応して配設されており、

該不活性ガス吸收溶融プレポリマー(α)が該ガイドに接触しながら落下して重合するように構成されている

ことを特徴とする前項1に記載のシステム。

3. 該ガイドがワイヤーであることを特徴とする前項2に記載のシステム。

4. 該ガイドが、実質的に厚み方向に延びる複数の貫通孔を有していて両面に開口部が形成されてなる有孔面状ガイドであることを特徴とする前項2に記載のシステム。

5. 該有孔面状ガイドが金網であることを特徴とする前項4に記載のシステム。

6. 該有孔面状ガイドがパンチドプレートであることを特徴とする前項4に記載のシステム。

7. 該重縮合ポリマーが脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリアミド、脂肪族ポリカーボネート、脂肪族芳香族ポリエステル、脂肪族芳香族ポリアミド、芳香族ポリエステル及び芳香族ポリアミドからなる群から選ばれることを特徴とする前項1～6のいずれかに記載のシステム。

以下、本発明について詳細に説明する。

従来、不活性ガスを用いて重縮合反応で生成する副生物を効率的に抜き出して重縮合ポリマーを製造しようとする方法は、いずれの場合においても重合器内に不活性ガスを直接供給する方法であり、不活性ガス供給口が設けられた重合器を用いていたが、驚くべきことに、溶融重縮合プレポリマーに不活性ガスを吸収させることにより不活性ガス吸収溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) を得るための不活性ガス吸収装置と該不活性ガス吸収溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) を重合させるための重合装置とを別に設け、それらをこの順序で配設・結合させてなるシステムを用いると、重合装置内に不活性ガスを直接供給せずに、少量の不活性ガスを不活性ガス吸収装置に供給するだけで、極めて高い重合速度で重縮合ポリマーを製造できることが明らかになった。

従来の方法においては、重合器内に不活性ガスを連続的に供給して流通させることによって重合速度の向上をはかっているが、充分に重合速度を高めることができなかった。この従来の方法において、不充分ではあるが重合速度が高まる理由については、この重縮合反応が平衡反応であるため、重縮合反応で生成する副生物が不活性ガスに随伴除去されることにより、副生物の分圧が下がり、平衡が生成系側にすれて有利に重縮合が進むためであると理解されている。従来の方法では、重合速度を高めるためには不活性ガスの供給量を多くしなければならず、そのため不活性ガスの大量使用に伴なう種々の避けられない問題があった。ところが、本発明のシステムを用いることにより、意外にも、不活性ガスの供給量を少なくしてかつ重合速度を高めることが可能になったのである。

本発明においては、従来の方法で用いる不活性ガスの量と比べて、不活性ガス吸収装置によって溶融重縮合プレポリマー中に吸収される不活性ガスの量は極めて少ないので、副生物の分圧低下効果によって重合速度を高める効果はほとんど期待できず、不活性ガスの役割は従来技術における不活性ガスの役割からは説明できない。しかし、本発明者らの研究によれば、驚くべきことに、不活性ガス吸収装置で不活性ガスを吸収させた溶融重縮合プレポリマーを重合させると、該不活性ガス吸収溶融プレポリマーの重合装置内での継続的な発泡現象が激しく起こり、該溶融プレポリマーの表面更新状態が極めて良くなることが観察されており、この溶融ポリマーの内部及び表面状態の変化が重合速度を高める原因になって

いるものと推定される。

本発明において、重縮合ポリマーとは縮合可能な官能基を2個以上有する少なくとも1種のモノマーが該官能基の結合を介して結合してなる構造を有するポリマーを意味する。上記モノマーは脂肪族炭化水素基に該官能基が直接結合してなるものでも良いし、芳香族炭化水素基に該官能基が直接結合してなるものであっても良い。重縮合ポリマーの具体例としては、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリアミド及び脂肪族ポリカーボネート等の脂肪族炭化水素基が該官能基の結合を介して結合している構造を有するポリマー、脂肪族芳香族ポリエステル、脂肪族芳香族ポリアミド及び脂肪族芳香族ポリカーボネート等の脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基が該官能基の結合を介して結合している構造を有するポリマー、及び芳香族ポリエステル、及び芳香族ポリアミド等の芳香族炭化水素基が該官能基の結合を介して結合している構造を有するポリマーが挙げられる。上記の重縮合ポリマーはホモポリマーであっても良いし、コポリマーであっても良い。また、エステル結合、カーボネート結合、アミド結合等の異なる結合がランダム又はブロック状に存在するコポリマーであっても良い。このようなコポリマーの具体例としては、ポリエステルカーボネート及びポリエステルアミドが挙げられる。

本発明において溶融重縮合プレポリマーとは、目的とする重合度を有する重縮合ポリマーより重合度の低い重合途中の溶融物を意味しており、もちろんオリゴマーであっても良い。

上記の溶融重縮合プレポリマーは公知の方法で製造することができる。例えば、ポリエステルのプレポリマーはヒドロキシル基を有する化合物とカルボキシル基を有する化合物との重縮合によって製造され、ポリアミドのプレポリマーはアミノ基を有する化合物とカルボキシル基を有する化合物との重縮合によって製造され、ポリカーボネートのプレポリマーはカルボニル基の両側にアリーロキシ基やアルコキシ基を有する化合物とヒドロキシル基を有する化合物との重縮合によって製造される。具体的には、例えば、脂肪族ポリエステルのプレポリマーはエチレングリコールのような炭素数2～30の脂肪族炭化水素基にヒドロキシル基が直接結合してなるモノマーとアジピン酸のような炭素数2～30の脂肪族炭化水素基にカルボキシル基が直接結合してなるモノマーとの重縮合により製造され

、脂肪族芳香族ポリエステルのプレポリマーはエチレングリコールのような炭素数2～30の脂肪族炭化水素基にヒドロキシル基が直接結合してなるモノマーとテレフタル酸のような炭素数6～30の芳香族炭化水素基にカルボキシル基が直接結合してなるモノマーとの重縮合により製造され、芳香族ポリエステルのプレポリマーはビスフェノールAのような炭素数6～30の芳香族炭化水素基にヒドロキシル基が直接結合してなるモノマーとテレフタル酸のような炭素数6～30の芳香族炭化水素基にカルボキシル基が直接結合してなるモノマーとの重縮合により製造される。また、脂肪族ポリアミドのプレポリマーはアジピン酸のような炭素数2～30の脂肪族炭化水素基にカルボキシル基が直接結合してなるモノマーとヘキサメチレンジアミンのような炭素数2～30の脂肪族炭化水素基にアミノ基が直接結合してなるモノマーとの重縮合により製造され、脂肪族芳香族ポリアミドのプレポリマーはテレフタル酸のような炭素数6～30の芳香族炭化水素基にカルボキシル基が直接結合してなるモノマーとヘキサメチレンジアミンのような炭素数2～30の脂肪族炭化水素基にアミノ基が直接結合してなるモノマーとの重縮合により製造され、芳香族ポリアミドのプレポリマーはテレフタル酸のような炭素数6～30の芳香族炭化水素基にカルボキシル基が直接結合してなるモノマーとパラフェニレンジアミンのような炭素数6～30の芳香族炭化水素基にアミノ基が直接結合してなるモノマーとの重縮合により製造される。また、脂肪族ポリカーボネートは1,6-ヘキサンジオールのような炭素数2～30の脂肪族炭化水素基にヒドロキシル基が直接結合してなるモノマーとジフェニルカーボネートのようなカルボニル基の両側にフェノキシ基が結合してなるモノマーとの重縮合により製造され、脂肪族芳香族ポリカーボネートは1,6-ヘキサンジオールのような炭素数2～30の脂肪族炭化水素基にヒドロキシル基が直接結合してなるモノマー及びビスフェノールAのような炭素数6～30の芳香族炭化水素基にヒドロキシル基が直接結合してなるモノマーとジフェニルカーボネートのようなカルボニル基の両側にフェノキシ基が結合してなるモノマーとの重縮合により製造される。

尚、上記した原料モノマーの混合物を加熱溶融させただけの溶融混合物を溶融重縮合プレポリマーとして用いることもできる。

上記の重縮合プレポリマーの具体的な製造方法に関しては、例えば、“Polymer Synthesis, vol. 1, second edition”、1992（米国Academic Press, Inc, 社発行）を参照することができる。

溶融重縮合プレポリマーを重縮合させて重縮合ポリマーを製造する際、重縮合反応する末端の官能基は同じものであっても良いし、異なったものであっても良い。例えば、エチレンギリコールとテレフタル酸から製造された溶融重縮合プレポリマーを重縮合反応させる場合、ヒドロキシル末端とカルボキシル末端を反応させて水を副生させる反応でも良いし、ヒドロキシル末端同士を反応させてエチレンギリコールを副生させる反応でも良い。

溶融重縮合プレポリマーの溶融粘度・は0.001Pa·s以上が好ましく、0.01Pa·s以上がより好ましく、また、5,000Pa·s以下が好ましく、2,000Pa·s以下がより好ましい。本発明において溶融粘度とは、重合温度条件でせん断速度1の時の溶融粘度を意味する。溶融重縮合プレポリマーの溶融粘度が0.001Pa·s未満の溶融重縮合プレポリマーは、ガイドに沿わせて重合反応ゾーン内を落下させて重合させるタイプの重合装置を用いた際に落下時間が短くなり、重合度を充分に高めることが困難になる場合がある。

また、本発明のシステムを用いて製造した重縮合ポリマーを溶融重縮合プレポリマーとして用いて更に分子量の向上した重縮合ポリマーを得ることも可能である。その具体的な方法に関しては後述する。

本発明において不活性ガスとは、上記溶融重縮合プレポリマーと化学反応を起こさず、不活性ガス吸収条件及び重合条件下で安定なガスの総称である。不活性ガスの具体例としては、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素や、プレポリマーが溶融状態を保つ温度でガス状である有機化合物、例えば炭素数1～8の低級炭化水素ガス等が挙げられる。特に好ましいのは窒素である。

本発明の重縮合ポリマーを製造するためのシステムについて以下に説明する。

不活性ガス吸収装置（A）は、溶融・重縮合プレポリマーに不活性ガスを吸収させることのできる装置であれば特に型式に制限はなく、例えば、化学装置設計・操作シリーズNo. 2、改訂ガス吸収49～54頁（昭和56年3月15日、

化学工業社発行)に記載の充填塔型吸收装置、棚段型吸收装置、スプレー塔式吸收装置、流動充填塔型吸收装置、液膜十字流接触式吸收装置、高速旋回流方式吸收装置、機械力利用方式吸收装置等の公知の吸收装置や、不活性ガス雰囲気下で該溶融重縮合プレポリマーをガイドに沿わせて落下させながら吸收させる装置等が挙げられる。これらの内、スプレー塔式吸收装置や不活性ガス雰囲気下で該溶融重縮合プレポリマーをガイドに沿わせて落下させながら吸收させる装置を用いることは特に好ましい。

本発明における不活性ガス吸收装置(A)は、通常重合器として使用される装置と同じ型式の装置でもかまわないが、少量の不活性ガスを通常、重合圧力より高い圧力で吸收させるため、不活性ガス吸收装置内の重合はほとんど進行しない。

不活性ガス吸收装置の材質に特に制限はなく、通常ステンレススチール、カーボンスチール、ハステロイ、ニッケル、チタン、クロム、及びその他の合金製等の金属や、耐熱性の高いポリマー材料の中から選ばれる。

重合装置(B)に関しては特に限定はなく、例えば、攪拌槽型反応器、薄膜反応器、遠心式薄膜蒸発反応器、表面更新型二軸混練反応器、二軸横型攪拌反応器、濡れ壁式反応器、自由落下させながら重合させる多孔板型反応器、ガイドに沿ってプレポリマーを溶融落下せしめて重合を進行させる重合器、例えばワイヤー接触流下式重合器等を用いることができる。また、これらは単独で用いても組み合わせて用いてもよい。例えば重合の初期に原料モノマーを竪型攪拌槽を用いて重合して溶融重縮合プレポリマーを製造し、重合工程では、表面更新型二軸混練反応器、二軸横型攪拌反応器、プレポリマーを内壁に沿って落下させて重合させる濡れ壁式反応器、自由落下させながら重合させる多孔板型反応器、ガイドに沿ってプレポリマーを溶融落下せしめて重合を進行させる重合器等を用いて重合させる方法等は、本発明の好ましい態様の一つである。

重合工程で用いる特に好ましい重合器は、ガイドに沿ってプレポリマーを溶融落下せしめて重合を進行させる重合器(例えば、米国特許第5,589,564号を参照)である。即ち、該重合装置(B)の該重合反応ゾーンが、その中に固定され且つ下方に延びる少なくとも1つのガイドを有するガイド接触落下重合反

応ゾーンであり、該ガイド接触落下重合反応ゾーンは該不活性ガス吸收溶融プレポリマー供給ゾーンと少なくとも1つの孔を有する不活性ガス吸收溶融プレポリマーフィルタによって仕切られており、該分配板の該孔を介して該不活性ガス吸收溶融プレポリマー供給ゾーンが該ガイド接触落下重合反応ゾーンに連通し、上記ガイドは該分配板の該孔に対応して配設されており、該不活性ガス吸收溶融プレポリマー( $\alpha$ )が該ガイドに接触しながら落下して重合するように構成されていることが好ましい。ガイドに沿ってプレポリマーを溶融落下せしめて重合を行なわせる重合器では、上記不活性ガス吸收溶融プレポリマー( $\alpha$ )を重合させる場合にプレポリマー( $\alpha$ )は常時激しい発泡状態となっており、表面の攪拌状態が極めて良くなる現象が特に顕著に発現することが明らかとなった。すなわち、ガイドに沿って不活性ガス吸收溶融プレポリマー( $\alpha$ )を常時発泡状態で溶融流下せしめて重合を行なわせる重合装置を用いることは、本発明の最も好ましい態様である。なお、常時発泡状態で溶融流下せしめるとは、ガイドの上部から下部にわたって、発泡が継続している状態を意味している。発泡状態については、例えば重合器にサイトグラスを設けることにより目視で観察することができる。

以下、図面に参照して本発明のシステムを説明する。

図1(a)により、本発明における不活性ガス吸収装置を具体的に説明する。図1(a)の不活性ガス吸収装置1は、溶融重縮合プレポリマーを吸収装置上部から下部に向かって落下させながら不活性ガスを吸収させるタイプの装置である。不活性ガス吸収装置1は、溶融重縮合プレポリマー供給口2、溶融重縮合プレポリマー供給ゾーン3、溶融重縮合プレポリマー分配板4、不活性ガス吸収ゾーン5、不活性ガス供給口6を有する吸収装置ケーシング1aから構成されている。溶融重縮合プレポリマー15は供給口2から溶融重縮合プレポリマー供給ゾーン3に供給され、分配板4を通じて不活性ガス吸収ゾーン5に導入され、液滴状または糸状に落下しながら不活性ガスを吸収する。不活性ガス吸収ゾーン5には、不活性ガス供給口6が設けられており、圧力コントロールバルブ7で不活性ガス吸収装置の圧力を一定にコントロールしながら不活性ガスを供給することができる。不活性ガス吸収装置1で溶融重縮合プレポリマーに吸収させる不活性ガスの量は、不活性ガス吸収ゾーンの圧力を変えることで調整可能であり、圧力が高

いほど吸収量は多くなる。不活性ガスを吸収した溶融プレポリマー(α)は、排出口23aより排出される。

溶融重縮合プレポリマーに吸収される不活性ガスの量には特に限定はないが、溶融重縮合プレポリマーに対して重量濃度で通常1 ppm~10,000 ppm、好ましくは3~8,000 ppm、更に好ましくは5~6,000 ppmの範囲である。また、重縮合プレポリマーに吸収させる不活性ガスの量が、該不活性ガス吸収溶融プレポリマー(α)が重合中に発泡して表面更新するに充分な量であることが特に好ましい。上記の不活性ガスの量は製造する重縮合ポリマーの種類によっても異なるが、例えば、不活性ガス吸収ゾーンの圧力を5,000~3,000,000 Pa、より好ましくは10,000~2,000,000 Pa、さらに好ましくは20,000~1,500,000 Paとすることで達成できる。不活性ガス吸収装置1は、上記の圧力範囲での耐圧仕様であることが望ましい。また、不活性ガス吸収装置1において不活性ガスを吸収させる温度は、重合温度と近い場合が多く、通常100~350°Cの範囲である。不活性ガス吸収装置1はジャケット24、25によって加熱することができる。

なお、不活性ガスの吸収効率の高い装置として、不活性ガス吸収ゾーン5内にワイヤーや金網等のガイドを設け、溶融重縮合プレポリマーをガイドに沿わせて流下させながら不活性ガスを吸収させる装置も好ましい。

次に、図1(a)、図1(b)、図1(c)によって本発明における重合装置(B)を具体的に説明する。

重合装置(B)においては、該不活性ガス吸収溶融プレポリマー(α)を所定の重合度にまで重合させる。

図1(a)の重合器1.1は、不活性ガス吸収溶融プレポリマー(α)供給ゾーン12、そして下部に位置する重合反応ゾーン16を有する重合装置ケーシング11aから構成されている。溶融ポリマー供給ゾーン12と重合反応ゾーン16は不活性ガス吸収溶融プレポリマー(α)分配板13によって仕切られている。重合反応ゾーン16には、重合反応ゾーン16の上部から下部に向かって溶融プレポリマーを落下させながら重合させるためのガイド14が、分配板13と重合装置11の内壁のいずれか又は両方に固定されて設けられている(即ち、重合反

応ゾーン 16 は、ガイド接触落下重合反応ゾーンである）。また重合反応ゾーン 16 は、減圧下で重合させるための真空装置 18、そして重合したポリマー 21 を減圧下の重合反応ゾーン 16 から抜き出すための排出装置 22 を備えている。

溶融プレポリマー供給ゾーン 12 は、分配板 13 の各孔に不活性ガス吸収溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) 15 a を均等に供給する機能を備えている。分配板 13 の各孔に不活性ガス吸収溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) 15 a を均等に供給することができない場合、得られる重縮合ポリマーの分子量が不均一となり、重縮合ポリマーの機械的物性上好ましくない。不活性ガス吸収溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) 供給ゾーン 12 の容量 ( $m^3$ ) は、不活性ガス吸収溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) 供給ゾーン 12 を通過する不活性ガス吸収溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) 15 a の流量を  $F$  ( $m^3/h$ ) とした場合、通常  $0.001 \times F \sim 10 \times F$  ( $m^3$ )、好ましくは  $0.003 \times F \sim 5 \times F$  ( $m^3$ )、さらに好ましくは  $0.005 \times F \sim 2 \times F$  ( $m^3$ ) である。不活性ガス吸収溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) 供給ゾーン 12 の容量が  $0.001 \times F$  ( $m^2$ ) よりも小さいと、分配板 13 の各孔に不活性ガス吸収溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) 15 a を均等に供給することが困難な場合がある。また、 $10 \times F$  ( $m^3$ ) を越えると、分岐反応やゲル化反応等の副反応を起こしやすくなり、重縮合ポリマーの色調が悪化する等品質上の問題が生じことがある。不活性ガス吸収溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) 供給ゾーン 12 の圧力は、通常  $10,000 \sim 5,000,000 Pa$ 、好ましくは  $30,000 \sim 3,000,000 Pa$  の範囲である。不活性ガス吸収溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) 供給ゾーン 12 の圧力が  $10,000 Pa$  より低い場合は、分配板 13 の各孔に不活性ガス吸収溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) 15 a を均等に供給することが困難となる場合がある。重合装置 11 の供給ゾーン 12 に対応する部分の材質に特に制限はなく、通常ステンレススチール、カーボンスチール、ハステロイ、ニッケル、チタン、クロム、及びその他の合金製等の金属や、耐熱性の高いポリマー材料の中から選ばれる。

分配板 13 は、通常、平板、波板、中心部が厚くなった板などから選ばれ、分配板の形状については、通常、円状、長円状、三角形状、多角形状などの形状から選ばれる。分配板の厚みは、通常  $0.1 \sim 300 mm$ 、好ましくは  $1 \sim 200 mm$ 、さらに好ましくは  $5 \sim 150 mm$  の範囲である。分配板は、不活性ガス吸

収溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) 供給ゾーンの圧力に耐えると共に、重合反応ゾーンのガイドが分配板に固定されている場合には、ガイド及び落下する不活性ガス吸收溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) の重量を支えるための強度が必要であり、リブ等によって補強されていることも好ましい。分配板の孔の開口部の形状は、通常、円状、長円状、三角形状、スリット状、多角形状、星形状などの形状から選ばれる。孔の断面積は、通常、 $0.1 \sim 100 \text{ cm}^2$  であり、好ましくは $0.05 \sim 10 \text{ cm}^2$  であり、特に好ましくは $0.1 \sim 5 \text{ cm}^2$  の範囲である。孔と孔との間隔は、孔の中心と中心の距離で通常、 $1 \sim 500 \text{ mm}$  であり、好ましくは $25 \sim 100 \text{ mm}$  である。分配板の孔は、分配板を貫通させた孔であっても、分配板に管を取り付けた場合でもよい。また、下方向に又は上方向に孔径が減少するテーパー状になっていてもよい。不活性ガス吸收溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) が分配板を通過する際の圧力損失が、通常 $10,000 \sim 5,000,000 \text{ Pa}$ 、好ましくは $30,000 \sim 3,000,000 \text{ Pa}$  である様に孔の大きさや形状を決めることが好ましい。分配板の材質は、通常、ステンレススチール製、カーボンスチール製、ハステロイ製、ニッケル製、チタン製、クロム製、及びその他の合金製等の金属材質から選ばれる。

重合反応ゾーン 16 には、重合反応ゾーン 16 の上部から下部に向かって不活性ガス吸收溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) 15 a を流下させながら重合させるためのガイド 14 が分配板 13 と重合反応ゾーン 16 のいずれが又は両方に固定されて設けられている。ガイド 14 は、水平方向の断面の外周の平均長さに対して該断面と垂直方向の長さの比率が非常に大きい材料であることが好ましい。該比率は、通常、 $10 \sim 1,000,000$  の範囲であり、好ましくは $50 \sim 100,000$  の範囲である。具体例としては、ワイヤやチェーン、平板等が挙げられる。また、ガイドとして、実質的に厚み方向に延びる複数の貫通孔を有していて両面に開口部が形成されてなる有孔面状ガイドを用いることも好ましい。有孔面状ガイドの具体例としては金網及びパンチドプレート等が挙げられる。ガイドの水平方向の断面は、通常、円状、長円状、三角形状、四角形状、多角形状、星形状などの形状である。該断面の形状は長手方向に同一でもよいし異なっていてもよい。また、ガイドは中空状のものでもよい。ガイドは、ワイヤ等の单一なものでもよ

いが、捩り合わせる等の方法によって複数組み合せたものでもよい。ガイドの表面は平滑であっても凹凸があるものであってもよく、部分的に突起等を有するものでもよい。重合反応ゾーンには、ガイドが単数設けられていても良いが、複数設けられていることがさらに好ましい。重合反応ゾーンに設けられるガイドの数は、通常1～100000個であり、好ましくは3～50,000個である。ガイドが複数の場合、適宜スペーサー等を用いてガイド同士が接触しないようにする事も好ましい。

図1(a)～(c)において示されているガイド14は、4枚の金網である。ガイド14は、分配板13の孔に接触していてもよいし、孔から離れていてもよい。好ましい具体例としては、分配板13の各孔の中心部付近に各ガイド14が貫通しているもの、分配板13の各孔の外周部分にガイド14が接触しているもの、分配板の孔から1～100mm下の位置にガイドの上部が位置するもの等が挙げられる。ガイドの下端は、重合反応ゾーンボトムの液面に接していてもよいし、離れていてもよい。図1(a)においては、ガイド14は重合反応ゾーンボトムの液面に接していない。ガイド14は分配板13と重合装置の内壁のいずれか又は両方に固定されているが、図1(c)においてはガイド14は、固定金具17によって分配板13に固定されている。

重合反応ゾーン16は、減圧下で重合させるための真空装置18を備えている。真空装置18は、圧力コントロールバルブ19と真空ポンプ20からなっている。真空ポンプの種類に特に制限はなく、例えば、液封ポンプ、油回転ポンプ、セットポンプ、スチームエジェクター、油エジェクター、油拡散エジェクター、油拡散ポンプ等の公知の種々の湿式真空ポンプや、メカニカルブースター、往復式ポンプ、ガスエジェクター等の乾式真空ポンプ等が挙げられる。これらの真空ポンプを2種以上組み合わせて用いることも好ましい。重縮合反応で生成する副生物を凝縮させるために、クーラーやスクラバー等が真空ポンプと重合反応ゾーンの間に設置されていることも好ましい。

重合反応ゾーン16内は減圧であるため、重合反応ゾーン16は重合した縮合ポリマー21を排出するために排出ポンプ22のような排出装置を備えている必要がある。排出装置の種類に特に制限はないが、通常、スクリュータイプの排出

装置やギヤポンプ等が好ましい。得られた重縮合ポリマーは排出口 23 を介して重合装置 11 より抜き出される。

重合装置 11 の重合反応ゾーン 16 に対応する部分の材質に特に制限はないが、通常、ステンレススチール製、カーボンスチール製、ハステロイ製、ニッケル製、チタン製、クロム製、及びその他の合金製等の金属材質が好ましい。

重合反応ゾーン 16 は、30～4,000 Pa の圧力の範囲で運転する事が好ましく、その圧力範囲で空気の漏れを生じさせない真空仕様であることが望ましい。重合圧力が 4,000 Pa よりも高い場合は重合速度が低下する傾向がある。30 Pa 未満の場合にも、驚くべきことに重合速度が低下してしまう。即ち、従来の方法で重縮合反応を行う場合、反応で生成する副生物を重合系外に抜き出すため、圧力を低くする方が重合速度面で有利であるが、圧力を低くしすぎることによって逆に重合速度が低下する事実は、従来全く知られていない特異な現象であり、全く予期できないものであった。この理由については明らかではないが、重合圧力が 30 Pa 未満の場合は、不活性ガス吸收溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) に吸收された不活性ガスが、重合器上部で飛散してしまったため、不活性ガス吸收溶融プレポリマー ( $\alpha$ ) が落下する際の表面更新性が損なわれ、結果として重合速度が低下するものと推定される。

また、重合温度は、通常 100～350°C の範囲であり、重合器 11 はジャケット 27、28、29 によって加熱することができる。

本発明において、不活性ガス吸收装置 (A) と重合装置 (B) は、移送装置を備えた移送配管 (C) で接続されている。図 1 (a) において、移送配管 9 は、移送装置として移送ポンプ 8 を備えている。移送ポンプの種類には特に制限はないが、通常、ギヤポンプやモノノポンプ等である。不活性ガス吸收装置 (A) の圧力が重合装置 (B) の不活性ガス吸收溶融ポリマー ( $\alpha$ ) 供給ゾーンの圧力よりも高い場合には、図 2 に示されるように、移送装置がコントロールバルブ 30 であってもよく、この場合には、バルブの開閉のみで不活性ガス吸收溶融ポリマー ( $\alpha$ ) を移送することができる。

移送配管の材質には特に限定はないが、通常、ステンレススチール製、カーボンスチール製、ハステロイ製、ニッケル製、チタン製、クロム製、及びその他の

合金製等の金属材質から選ばれる。また、図1(a)に示されるように、移送配管はジャケット26によって加熱することができる。

重縮合反応は、触媒を加えずに実施することもできるが、重合速度を高めるために必要に応じて触媒の存在下で重縮合反応を行う。用いる重合触媒としては、この分野で用いられているものであれば特に制限はなく、公知の種々の触媒を用いることができる。

本発明においては、不活性ガス吸收装置(A)と重合装置(B)を順次、2個以上配設・結合するもの好ましい。また、不活性ガス吸收装置(A)よりも重合装置(B)を多くすることももちろん可能である。本発明において、不活性ガス吸收装置(A)と重合装置(B)の組み合わせについては、さまざまな組み合わせが可能であり、例えば、「吸收装置、重合装置、吸收装置、重合装置、吸收装置、重合装置…」や、「吸收装置、重合装置、重合装置、吸收装置、重合装置…」等の組み合わせを用いることができる。又、これは重縮合ポリマーを重合装置(B)に循環させる場合にも同様に適用される。

上記したことから分るように、不活性ガス吸收ゾーンにおいて溶融重縮合プレポリマーを不活性ガスで処理して不活性ガス吸收溶融プレポリマー(α)を得、次いで該不活性ガス吸收プレポリマーを重合反応ゾーンへ移送し、そこで該不活性ガス吸收プレポリマーを特定の減圧下で重合させるという考えは全く新しいコンセプトであって、それにより、大量の不活性ガスを使用することなく、高い重合速度で、着色がない高品質の重縮合ポリマーを製造することができるという効果が発揮されることは全く意外なことである。

従がって、本発明のもう1つの態様によれば、

重縮合ポリマーを製造する方法であって、

- (1) 溶融重縮合プレポリマーを不活性ガス吸收ゾーン内で不活性ガスで処理することによって、不活性ガス吸收溶融プレポリマー(α)を得、
- (2) 該不活性ガス吸收溶融プレポリマー(α)を重合反応ゾーンに移送し、
- (3) 該重合反応ゾーン内で該不活性ガス吸收溶融プレポリマー(α)を30～4,000Paの圧力下で重合に付し、所定の重合度にまで該不活性ガス吸收溶融プレポリマー(α)を重合させる

ことを包含することを特徴とする方法が提供される。

以下、本発明のこの態様の容易な理解のために、この態様の基本的特徴及び諸特徴を列挙する

8. 重縮合ポリマーを製造する方法であって、

(1) 溶融重縮合プレポリマーを不活性ガス吸収ゾーン内で不活性ガスで処理することによって、不活性ガス吸収溶融プレポリマー(α)を得、

(2) 該不活性ガス吸収溶融プレポリマー(α)を重合反応ゾーンに移送し、

(3) 該重合反応ゾーン内で該不活性ガス吸収溶融プレポリマー(α)を30～4,000Paの圧力下で重合に付し、所定の重合度にまで該不活性ガス吸収溶融プレポリマー(α)を重合させる

ことを包含することを特徴とする方法。

9. 該重合反応ゾーンが、その中に固定され且つ下方に延びる少なくとも1つのガイドを有するガイド接触落下重合反応ゾーンであり、該不活性ガス吸収溶融プレポリマー(α)を該ガイドに接触させながら落下させて重合することを特徴とする前項8に記載の方法。

10. 該ガイドがワイヤーであることを特徴とする前項9に記載の方法。

11. 該ガイドが、実質的に厚み方向に延びる複数の貫通孔を有していて両面に開口部が形成されてなる有孔面状ガイドであることを特徴とする前項9に記載の方法。

12. 該有孔面状ガイドが金網であることを特徴とする前項11に記載の方法。

13. 該有孔面状ガイドがパンチドプレートであることを特徴とする前項11に記載の方法。

14. 該不活性ガス吸収工程(1)において、該重縮合プレポリマーに吸収させる不活性ガスの量が、該重合工程(3)において該不活性ガス吸収溶融プレポリマー(α)が常時発泡状態を保つような量であることを特徴とする前項8～13のいずれかに記載の方法。

15. 該不活性ガス吸収工程(1)を5,000～3,000,000Paの圧力下で行うことを特徴とする前項8～14のいずれかに記載の方法。

16. 該重縮合ポリマーが脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリアミド、脂肪族ポリ

カーボネート、脂肪族芳香族ポリエステル、脂肪族芳香族ポリアミド、芳香族ポリエステル及び芳香族ポリアミドからなる群から選ばれることを特徴とする前項8～13のいずれかに記載の方法。

本発明の方法は、上述した本発明のシステムを用いて有利に実施することができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例及び比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

本発明の実施例及び比較例において、溶融粘度の測定はキャピラリーレオメーター（日本国東洋精機社製）を用いて行い、せん断速度1での粘度を求めた。

#### 実施例 1

図1(a)に示すような、不活性ガス吸収装置1、重合装置11、及び配管9からなるシステムを用いて、脂肪族芳香族ポリエステルを製造した。不活性ガス吸収装置1において、吸収装置ケーシング1a内の分配板4には、径1.5mm、長さ3cmの孔が10個開けられている。不活性ガス吸収ゾーン5の内径は0.2m、高さは4mである。重合装置11において、重合装置ケーシング11a内の溶融プレポリマー供給ゾーン12の容量は、0.00035m<sup>3</sup>である。ガイド接触落下重合反応ゾーン16の内径は0.3mである。重合反応ゾーン16内には、線径3mmのSUS304製ワイヤから作製された幅21.3cm、高さ8m、ピッチ3cmの金網状のガイド14が4枚、それぞれ分配板13に固定金具17によって[図1(c)参照]固定されて設置されている。4枚のガイド14は、互いに平行に設置されており、各ガイドの間隔は4cmである。ガイド14の上端は、分配板13から3cm下に位置しており、ガイド14の下端は、重合反応ゾーンの直胴部とコーン部の境界に位置している。分配板13の孔は、各ガイドの上部に7cmの等間隔で3個、計12個開けられており[図1(b)参照]、孔の径は1.5mm、孔の長さは3cmである。

エチレングリコールとテレフタル酸から製造され、触媒として三酸化アンチモンを200ppm含有し、280℃での溶融粘度が0.5Pa·sである脂肪族芳香族ポリエステルの溶融プレポリマーを、40kg/hrの流量で供給口2か

ら不活性ガス吸収装置1に供給した。不活性ガス吸収ゾーン5には、不活性ガス供給口6から窒素が供給されており、不活性ガス吸収ゾーン5の圧力は圧力コントロールバルブ7によって150,000Paにコントロールされている。供給する溶融プレポリマーの温度は280°Cであり、不活性ガス吸収装置1はジャケット24、25によって280°Cに加熱されている。溶融プレポリマーへの窒素の吸収量は、溶融プレポリマーに対する窒素の重量濃度で50ppm（窒素吸収速度：1.6Nl/hr）（Nlは標準温度・圧力条件下で測定したlである）であった。不活性ガス供給ゾーン5のボトムの溶融プレポリマーの液面を一定にするように、移送ポンプ8によって溶融プレポリマーを重合装置11に供給した。配管9はジャケット26によって280°Cに加熱されている。ガイド接触落下重合反応ゾーンの圧力は、真空装置18によって200Paにコントロールされている。また、重合装置11はジャケット27、28、29によって280°Cに加熱されている。ガイド14に沿わせて落下させながら重合させた脂肪族芳香族ポリエステルは、重合反応ゾーン16のボトムにおける液面が一定となるように排出ポンプ22で抜き出した。なお、液面はガイド14の下端より下に位置している。排出口23より抜き出された脂肪族芳香族ポリエステルの280°Cでの溶融粘度は320Pa·sであった。

#### 比較例1

不活性ガス吸収装置1を通過させずに溶融プレポリマーを供給口10から重合装置11に直接供給する以外は、実施例1と同様の方法で脂肪族芳香族ポリエステルを製造した。排出口23より抜き出された脂肪族芳香族ポリエステルの280°Cでの溶融粘度は160Pa·sであった。実施例1と比較すると重合前後の溶融粘度の差が小さく、重合速度が低いことが分かる。

#### 比較例2

不活性ガス吸収装置1を通過させずに溶融プレポリマーを供給口10から重合装置11に直接供給し、ガイド接触落下重合反応ゾーン16に設けられた窒素供給口（図示せず）から窒素を重合装置11に供給（窒素吸収速度：16Nl/hr）する以外は、実施例1と同様の方法で脂肪族芳香族ポリエステルを製造した。排出口23より抜き出された脂肪族芳香族ポリエステルの280°Cでの溶融

粘度は 230 Pa · s であった。実施例 1 に比べて多量の窒素を用いたにもかかわらず、実施例 1 と比較すると重合前後の溶融粘度の差が小さく、重合速度が低いことが分かる。

### 実施例 2

テレフタル酸フェニルとイソフタル酸フェニル（モル比は 1 : 1）とビスフェノール A から製造され、触媒として NaOH を 5 ppm 含有し、300°C での溶融粘度が 2 Pa · s である芳香族ポリエステルの溶融プレポリマーを不活性ガス吸收装置 1 に供給し、不活性ガス吸收装置 1 に供給する溶融プレポリマーの温度及びジャケット 24、25、26、27、28、29 の温度を 300°C に変え、そして重合圧力を 40 Pa に変える以外は、実施例 1 と同様の方法で芳香族ポリエステルを製造した。排出口 23 より抜き出された芳香族ポリエステルの 300 °C での溶融粘度は 3, 200 Pa · s であった。

### 実施例 3

1, 4-ブタンジオールとテレフタル酸から製造され、触媒として三酸化アンチモンを 200 ppm 含有し、280°C での溶融粘度が 0.8 Pa · s である脂肪族芳香族ポリエステルの溶融プレポリマーを不活性ガス吸收装置 1 に供給する以外は、実施例 1 と同様の方法で脂肪族芳香族ポリエステルを製造した。排出口 23 より抜き出された脂肪族芳香族ポリエステルの 280°C での溶融温度は 360 Pa · s であった。

### 実施例 4

エチレングリコールと 5, 9-ジカルボキシナフタリンから製造され、触媒として三酸化アンチモンを 200 ppm 含有し、310°C での溶融粘度が 1.5 Pa · s である脂肪族芳香族ポリエステルの溶融プレポリマーを不活性ガス吸收装置 1 に供給し、不活性ガス吸收装置 1 に供給する溶融プレポリマーの温度及びジャケット 24、25、26、27、28、29 の温度を 310°C に変える以外は、実施例 1 と同様の方法で脂肪族芳香族ポリエステルを製造した。排出口 23 より抜き出された脂肪族芳香族ポリエステルの 310°C での溶融粘度は 1, 100 Pa · s であった。

### 実施例 5

ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸から製造され、290°Cでの溶融粘度が1 Pa·sである脂肪族ポリアミドの溶融プレポリマーを不活性ガス吸収装置1に供給し、不活性ガス吸収装置1に供給する溶融プレポリマーの温度及びジャケット24、25、26、27、28、29の温度を290°Cに変え、そして重合圧力を300Paに変える以外は、実施例1と同様の方法で脂肪族ポリアミドを製造した。排出口23より抜き出された脂肪族ポリアミドの290°Cでの溶融粘度は120Pa·sであった。

#### 実施例6

重合圧力を40Paに変える以外は実施例1と同様の方法で脂肪族芳香族ポリエステルを製造した。排出口23より抜き出された脂肪族芳香族ポリエステルの280°Cでの溶融粘度は350Pa·sであった。

#### 参考例1及び2

(本発明の重合システムを用いているが、重合圧力に関してシステムを適切に用いていない場合の例)

重合圧力を25Pa、及び5,000Paに変える以外は実施例1と同様の方法で脂肪族芳香族ポリエステルを各々製造した。排出口23より抜き出された各々の脂肪族芳香族ポリエステルの280°Cでの溶融粘度は、それぞれ250Pa·sと230Pa·sであった。

#### 実施例7

エチレンカーボネートと1,4-ブタンジオールから製造され(1,4-ブタンジオールとエチレンカーボネートのモル比は、1:1.13)、触媒として酢酸鉛を10ppm含有し、ゲルバーミエーションクロマトグラフィ(GPC)で測定した数平均分子量が400の脂肪族ポリカーボネートの溶融プレポリマーを不活性ガス吸収装置1に供給し、不活性ガス吸収装置1に供給する溶融プレポリマーの温度及びジャケット24、25、26、27、28、29の温度を145°Cに変え、そして重合圧力を250Paに変える以外は、実施例1と同様の方法で脂肪族ポリカーボネートを製造した。排出口23より抜き出された脂肪族ポリカーボネートのGPCで測定した数平均分子量は2,020であった。

#### 実施例8

エチレンカーボネートと 1, 5-ペンタンジオール及び 1, 6-ヘキサンジオールから製造され (1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、及びエチレンカーボネートのモル比は、1 : 1 : 2. 2)、触媒として酢酸鉛を 1 0 p p m 含有し、G P C で測定した数平均分子量が 4 0 0 の脂肪族ポリカーボネートの溶融プレポリマーを不活性ガス吸収装置 1 に供給し、不活性ガス吸収装置 1 に供給する溶融プレポリマーの温度及びジャケット 2 4、2 5、2 6、2 7、2 8、2 9 の温度を 1 6 0 °C に変え、そして重合圧力を 2 5 0 P a に変える以外は、実施例 1 と同様の方法で脂肪族ポリカーボネートを製造した。排出口 2 3 より抜き出された脂肪族ポリカーボネートの G P C で測定した数平均分子量は 2, 2 1 0 であった。

#### 産業上の利用可能性

本発明のシステム又は方法を用いると、溶媒と製品を分離する問題のない溶融法により重縮合ポリマーを製造する際、大量の不活性ガスを使用することなく、高い重合速度で、着色がない高品質の重縮合ポリマーを製造することができるので、工業的に極めて有利である。

#### 【図面の簡単な説明】

添付の図面において：

図 1 (a) は、本発明のシステムの 1 例を示す概略図であり；

図 1 (b) は、図 1 (a) のシステムの I (b) - I (b) 線に沿った概略断面図であり；

図 1 (c) は、図 1 (a) の I (c) - (c) 線に沿った概略断面図であり；そして

図 2 は、本発明のシステムの他の 1 例を示す概略図である。

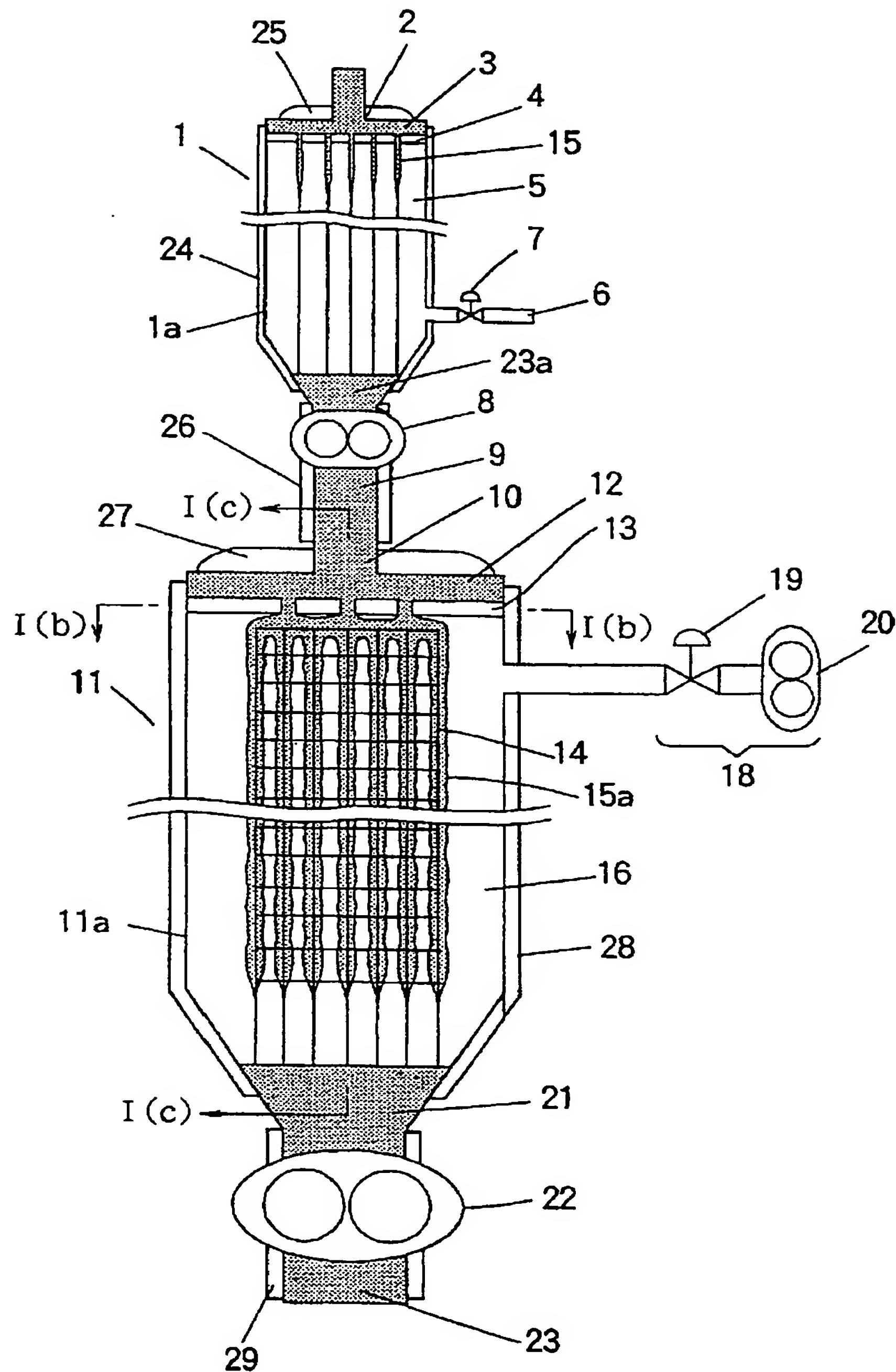
#### 符号の説明

- 1 不活性ガス吸収装置
- 1 a 吸収装置ケーシング
- 2 溶融重縮合プレポリマーの供給口
- 3 溶融重縮合プレポリマー供給ゾーン
- 4 溶融重縮合プレポリマーの分配板

- 5 不活性ガス吸收ゾーン
- 6 不活性ガス供給口
- 7 不活性ガス吸收装置の圧力コントロールバルブ
- 8 移送ポンプ
- 9 移送配管
- 10 不活性ガス吸收溶融プレポリマー(α)供給口
- 11 重合装置
- 11a 重合装置ケーシング
- 12 不活性ガス吸收溶融プレポリマー(α)供給ゾーン
- 13 不活性ガス吸收溶融プレポリマー(α)分配板
- 14 金網ガイド
- 15 不活性ガスを吸収させる溶融重縮合プレポリマー
- 15a 重合させる不活性ガス吸收溶融プレポリマー(α)
- 16 ガイド接触落下重合反応ゾーン
- 17 固定金具
- 18 真空装置
- 19 重合装置の圧力コントロールバルブ
- 20 真空ポンプ
- 21 重縮合ポリマー
- 22 重縮合ポリマー排出ポンプ
- 23 重縮合ポリマー排出口
- 23a 不活性ガス吸收溶融プレポリマー(α)排出口
- 24、25、26、27、28、29 ジャケット
- 30 移送バルブ
- 31 分配板13の孔

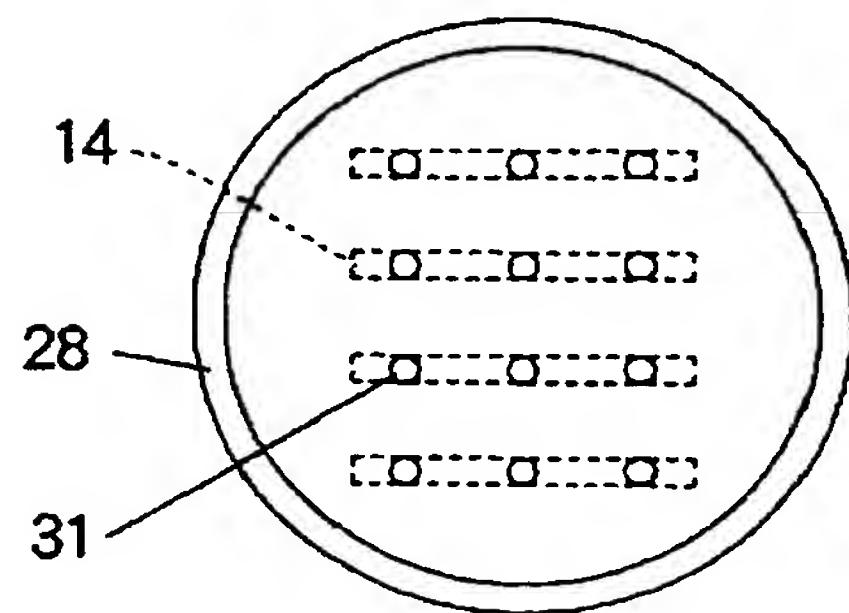
【図1 (a)】

FIG.1 (a)



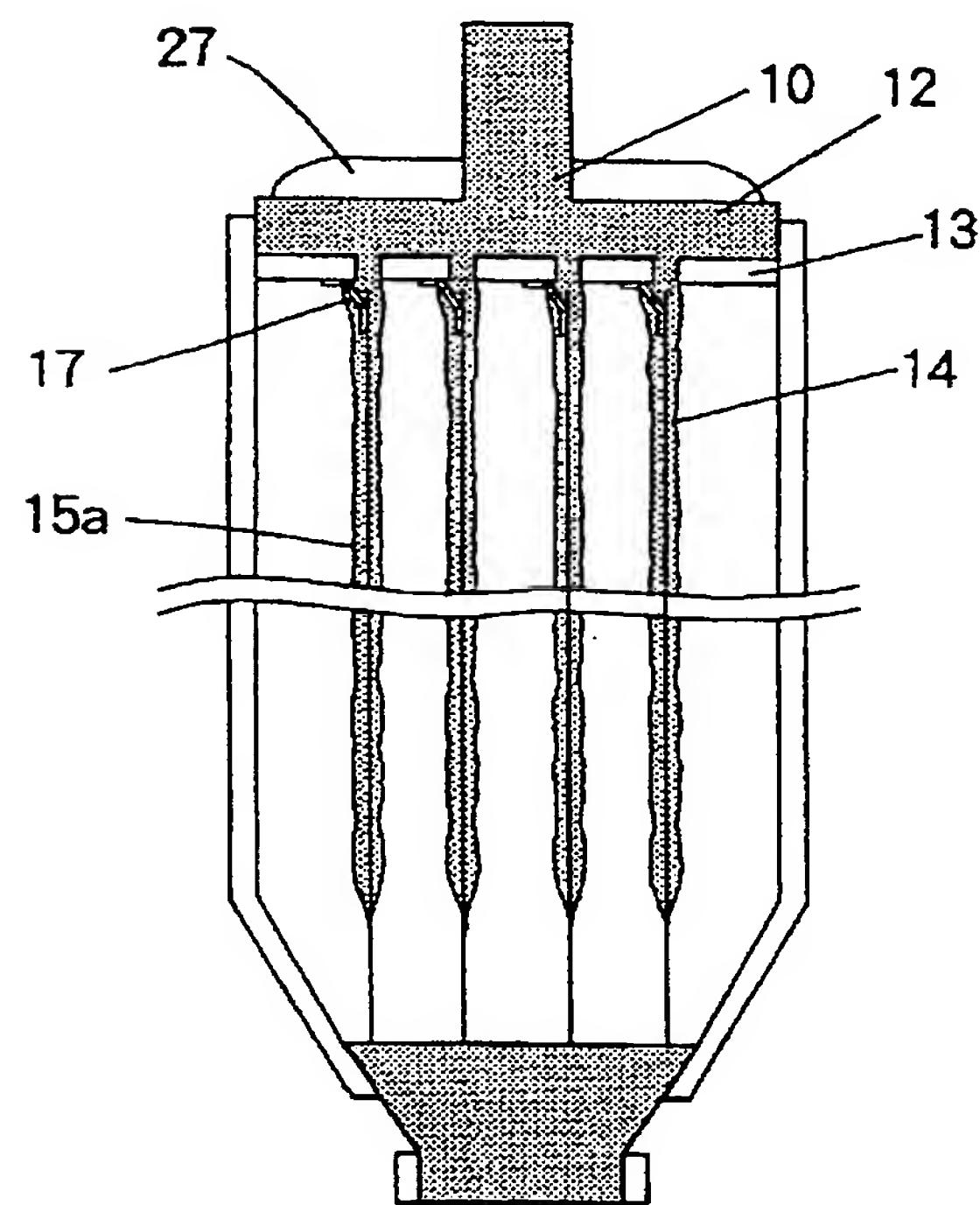
【図1(b)】

FIG.1(b)



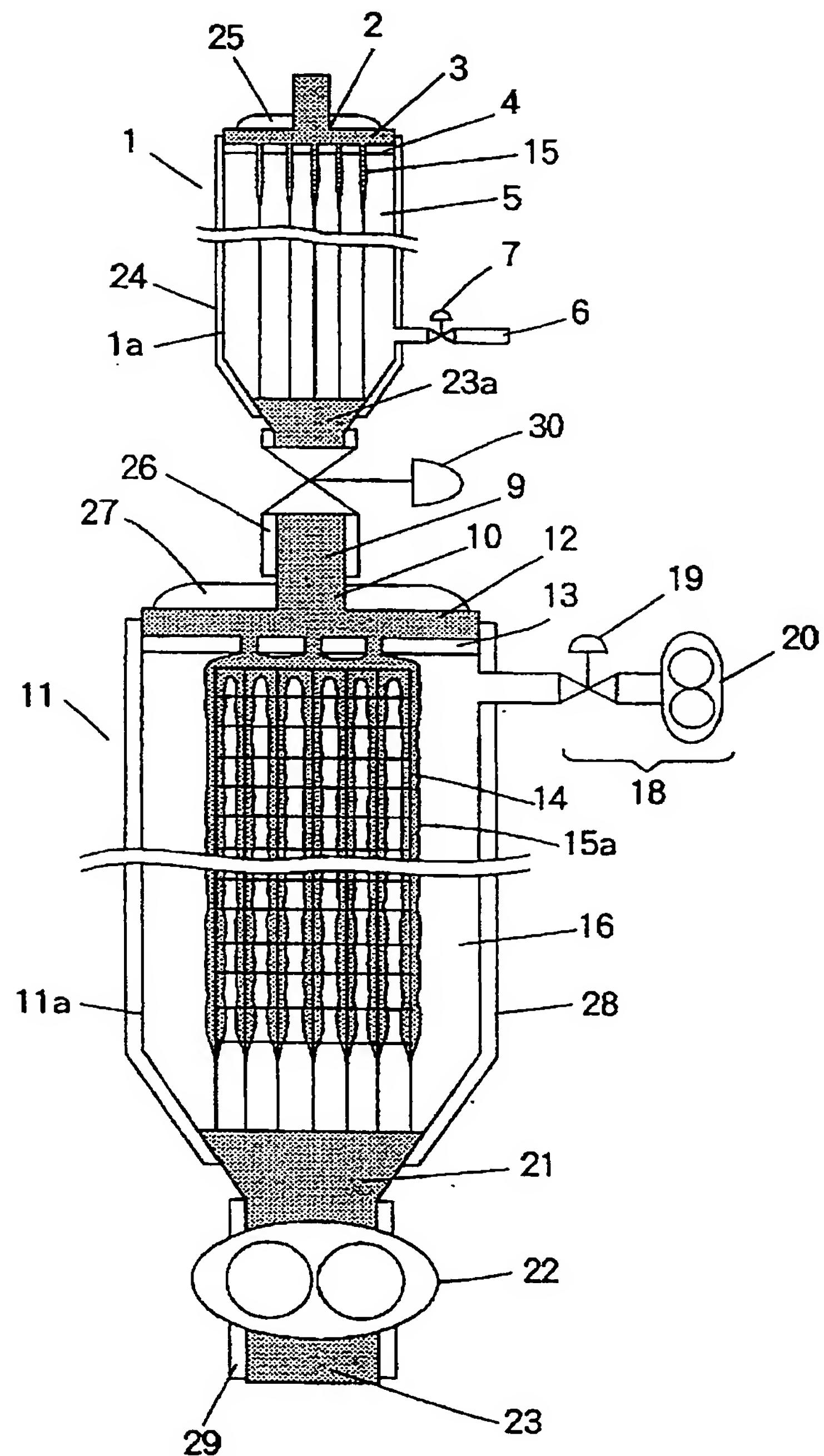
【図1(c)】

FIG.1(c)



【図2】

FIG.2



## 【国際調査報告】

国際調査報告	国際出願番号 PCT/JP99/03207	
<b>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</b>		
Int. Cl* C08G85/00 C08G63/78 C08G64/20 C08G69/04		
<b>B. 調査を行った分野</b> 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl* C08G85/00 C08G63/78 C08G64/20 C08G69/04		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1999年 日本国実用新案掲載公報 1996-1999年 日本国登録実用新案公報 1994-1999年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
<b>C. 関連すると認められる文献</b>		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	J P, 10-324742, A (旭化成工業株式会社) 8. 12 月, 1998 (08. 12. 98) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16
PA	J P, 10-330465, A (帝人株式会社) 15. 12月, 1 998 (15. 12. 98) 特許請求の範囲, 第5頁, 段落番号 「0030」 (ファミリーなし)	1-16
A	J P, 8-325373, A (旭化成工業株式会社) 10. 12 月, 1996 (10. 12. 96) 特許請求の範囲, 第9頁, 段落 番号「0053」 (ファミリーなし)	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
<b>* 引用文献のカテゴリー</b> 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「I」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当事者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 13. 09. 99	国際調査報告の発送日 28.09.99	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 天野 宏樹 	4 J 9272
	電話番号 03-3581-1101 内線 3456	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP99/03207
C(続) 引用文献の カテゴリーコード	関連すると認められる文献 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 8-59807, A (三菱化学株式会社) 5, 3月, 1996 (05. 03. 96) 特許請求の範囲, 第3頁, 段落番号「0013」(ファミリーなし)	1-16
A	JP, 61-43631, A (スタミカーボン・ペスローテン・ベンノートシャップ) 3, 3月, 1986 (03. 03. 86) 特許請求の範囲&EP, 160337, A1&NL, 8401271, A&BR, 8501867, A&ES, 8603527, A1&CN, 85103119, A&CA, 1226995, A1&US, 4716214, A&KR, 8701411, A&DE, 3561950, A1&IN, 164794, A	1-16
A	JP, 47-25718, B1 (アルブウェルケ・ヘキスト・アクチングゼルシャフト・フォルマルス・マイステル・ルチュウス・ウント・ブリュニング) 12, 7月, 1972 (12. 07. 72) 特許請求の範囲, 第2頁, 右欄, 第26-第37行&BE, 732743, A&NL, 6906743, A&FR, 2008068, A1&CA, 866286, A&GB, 1260677, A&US, 3640962, A&CH, 521399, A&ZA, 6903061, A	1-16

様式PCT/ISA/210(第2ページの続き)(1998年7月)

---

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY,  
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I  
T, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ  
, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, K  
E, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), U  
A(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ  
, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA  
, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, G  
E, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS  
, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, M  
N, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU  
, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,  
TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, Z  
A, ZW

(注) この公表は、国際事務局 (WIPO) により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願（日本語実用新案登録出願）の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項（実用新案法第48条の13第2項）により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。